UEBER DIE BESTIMMUNG DES WISMUTS AUF MASSANALYTISCHEM WEG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität Marburg.

Vorgelegt von

ALFRED HERRMANN
aus Dudweiler-Saar

Marburg 1927

Buchdruckerei Karl Lorenz, Dudweiler-Saar.
1927.

UEBER DIE BESTIMMUNG DES WISMUTS AUF MASSANALYTISCHEM WEG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität Marburg.

Vorgelegt von

ALFRED HERRMANN

aus Dudweiler-Saar

Marburg 1927

Buchdruckerei Karl Lorenz, Dudweiler-Saar.

1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker

Angenommen von der Fakultät am 10. Mai 26.
Tag der mündlichen Prüfung 16. Juni 26.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554424_0174

UEBER DIE BESTIMMUNG DES WISMUTS AUF MASSANALYTISCHEM WEG.

Da die gewichtsanalytiſchen Beſtimmungsmethoden in den meiſten Fällen ſehr zeitraubend ſind, iſt man vielfach beſtrebt, ſie durch die ſchnelleren und einfacheren maßanalytiſchen zu erſetzen. Auch beim Wismut ſind in dieſer Richtung eine große Anzahl von Unterſuchungen angeſtellt worden. Die dabei vorgeſchlagenen Methoden beruhen meiſtens auf der Abſcheidung des Wismuts mit den bei den gewichtsanalytiſchen Beſtimmungen üblichen Reagentien, und der Titration des Niederſchlags, oder des im Ueberſchuß angewandten Fällungsmittels. Gehören ſolche Reſtmethoden ſchon im allgemeinen zu den weniger genauen maßanalytiſchen Verfahren, ſo treten gerade beim Wismut die ihnen anhaftenden Fehlerquellen beſonders hervor, da das Wismut eines der höchſten Atomgewichte hat. Die zur Titration gelangende Menge des Reagensreſtes ist daher im Verhältnis zu der zu beſtimmenden Wismutmenge ſehr gering, wodurch ein ſehr kleiner Fehler bei der Titration eine beträchtliche Differenz beim Endreſultat bedingt. Eine weitere Fehlerquelle entſteht bei dieſen Methoden dadurch, daß das Wismut ſehr große Neigung hat, baſiſche Salze zu bilden, ſodaß bei wechſelnden Konzentrationsverhältniſſen der Niederſchlag beim Ausfällen und auch beim Auswaſchen ſeine Zuſammenſetzung etwas ändert. Bei gewichtsanalytiſchen Beſtimmungen braucht dieſes Verhalten für das Endreſultat nicht unbedingt nachteilig zu ſein; eine maßanalytiſche Reſtmethode aber kann dadurch vollſtändig unbrauchbar gemacht werden.

Am längſten bekannt iſt die Chromatmethode die von W. Pearson[1] vorgeſchlagen wurde. Er fügte zu der ſchwach ſauren, heißen Wismutſalzlöſung tropfenweiſe ſolange eingeſtellte Kaliumchromatlöſung, bis die überſtehende Flüſſigkeit von einem Tropfen dauernd gelb gefärbt wurde. Sie war ſchlecht durchführbar, da die Endreaktion nicht scharf genug zu erkennen war. Muir[2] verbeſſerte ſie, indem er den Endpunkt der Fällung durch Tüpfeln mit Silbernitrat feſtſtellte. Später

[1]) W. Pearson, Phil. Mag. [4] 11 (1856) 204
[2]) Muir, Journ. Soc. (1877) 465.

verſuchte Mohr[1] die Chromſäure des Niederſchlages zu beſtimmen, indem er ihn mit Schwefelſäure und Ferroſulfat behandelte und den Überſchuß der Ferroionen mit Kaliumpermanganat zurückmaß. Rupp und Schaumann[2] haben dann wieder verſucht mit abgemeſſener Menge Kaliumchromatlösung zu fällen, und deren Überſchuss im aliquoten Teil des Filtrates zurückzumeſſen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verfahren gelingt es nach der von Rupp gegebenen Vorſchrift, brauchbare Reſultate zu erhalten. Sehr ungünſtig jedoch wird die Methode dadurch beeinflußt, daß man mit etwa $\frac{n}{1}$ Kaliumchromatlösung fällen muß, um die Hydrolyſe zu verhindern, da bei der Titration mit derartig konzentrierten Löſungen die Genauigkeit der Reſultate ſehr leidet.

Buiſſon und Ferray[3] haben vorgeſchlagen, das Wismut mit eingeſtellter Kaliumjodatlöſung im Überſchuß zu fällen und dieſen zurückzutitrieren. Da die Fällung in möglichſt neutraler Löſung vorgenommen werden mußte, neutraliſierten ſie die Wismutſalzlöſung mit Natriumkarbonat bis zur Trübung und klärten ſie wieder durch Zuſatz von Eſſigſäure. Um die Hydrolyſe zu verhindern, mußten reichliche Mengen von Eſſigſäure zugeſetzt werden. Dadurch geht aber wieder etwas Wismutjodat in Löſung, was die Methode unbrauchbar macht. Moſer[4] verſuchte ſie zu verbeſſern, indem er ohne Eſſigſäurezuſatz arbeitete Die dabei erzielten Ergebniſſe waren aber durchſchnittlich 14% zu niedrig. Um die Zuſammenſetzung des Wismutjodats feſtzuſtellen, fällte er wie oben, trocknete den Niederſchlag und analyſierte ihn. Die gefundenen Reſultate zeigten, daß bei der Fällung als Jodat hauptſächlich ein Salz von der Formel $Bi(OH)(JO_3)_2$ entſteht. Die von Rupp und Kraup[5] angeſtellten Unterſuchungen führten auch zu dem Ergebnis, daß ſich bei der Beſtimmung als Jodat nicht die wünſchenswerte Genauigkeit erreichen läßt.

Eine große Anzahl Verſuche wurde ferner gemacht, die Fällbarkeit des Wismuts als normales Oxalat als Grundlage für eine volumetriſche Beſtimmungsmethode zu benutzen. Auch hier ſcheiterten die Verſuche an der Unbeſtändigkeit des Niederſchlages gegenüber dem hydrolytiſchen Einfluß des Waſſers. Warwick und Kyle[6] verſuchten deshalb, den Niederſchlag

[1]) Mohr, Lehrb. d. chem. anal. Titriermethode, Braunschweig 1886
[2]) Rupp u. Schaumann. Zeitschr. f. anorg. Chem. 32/362
[3]) Buisson u. Ferray, Zeitschrift f. anal. Chem. 13. (1874) 61
[4]) L. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 223
[5]) Rupp u. Kraup, Arch. f. Pharm. 241 (1903) 435
[6]) Warwick u. Kyle, Eng. and Meining Journal 1901.

quantitativ in das basische Oxalat überzuführen, indem sie ihn mehrmals mit heißem Wasser auswuschen. Dies Verfahren ist aber deshalb nicht zu empfehlen, weil dabei eine beträchtliche Menge Wismut in Lösung geht.

Auch die Versuche von Muir und Robbs[1] durch Fällung als Kaliumwismutoxalat eine beständige, titrationsfähige Abscheidung zu erhalten, führten nicht zum Ziel, denn bei allen diesen Methoden wirkt die Hydrolyse so stark, daß auch nicht annähernd richtige Werte gefunden werden können.

Kuhara[2] hat deshalb eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung vorgeschlagen, die auf der Bildung des unlöslichen Wismutarseniats beruht. Er fällt mit eingestellter Natriumarseniatlösung im Überschuß und mißt diesen mit Uranylacetatlösung zurück unter Anwendung der Tüpfelmethode mit Kaliumferrocyanid. Die Methode ist deshalb unbrauchbar, weil die Bestimmung des Endpunktes der Reaktion zu unscharf ist.

Analog dieser Methode ist ein von Muir[3] vorgeschlagenes Verfahren. Er fällt mit einem Überschuß von Natriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt und titriert diesen wie oben mit Uranylacetatlösung zurück, wobei er das Ende der Titration ebenfalls durch Tüpfeln mit Kaliumferrocyanid zu ermitteln sucht. Es ist auch hierbei der Endpunkt der Reaktion nicht scharf genug zu erkennen. Indra[4] versuchte die Nachteile der Tüpfelmethode durch Anwendung eines Indikators zu umgehen. Er fällte genau wie Muir, setzte dann einige Tropfen einer Cochenilletinktur zu und titrierte dann mit Uranylacetatlösung bis zum Umschlag in graugrün. Die Resultate fielen jedoch nicht besser aus als bei den Versuchen von Muir.

Sehr wenig Bedeutung erlangten die von A. Streng und Reichard[5] angestellten Versuche, das dreiwertige Wismut zum fünfwertigen zu oxydieren, um es dann mit Reduktionsmitteln zu titrieren. Bei der von ihnen vorgeschlagenen Arbeitsweise soll die Oxydation mit Natriumhypochlorit quantitativ zum fünfwertigen Wismut führen. Deichler und Gutbier[6] wiesen die Unbrauchbarkeit dieser Methode nach, indem sie zeigten, daß auf diese Weise immer ein Gemisch hochoxydierter Produkte entsteht.

1) Muir u. Robbs, Journ. Chem. Soc. 41 (1882) 1
2) Kuhara, Chem. News. 41 (1881) 153
3) Muir, Chem. News, 36 (1877) 211
4) Ehrenfeld u. Indra, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 710, u. Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 24
5) A. Streng, Jahresber. d. Chm. (1854) 720
6) Deichler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899) 80 und Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 48 (1906) 162.

Zwei weitere Methoden gründen ſich auf der Fällbarkeit des Wismuts als Bi_2S_3. Mohr und Hanus[1] kochen das gefällte Wismutſulfid mit feſtem Ferriſulfat und titrieren nach beendeter Reaktion das gebildete Ferroſulfat mit Kaliumpermanganat. Die Umſetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Bi_2S_3+3Fe_2(SO_4)_3=Bi_2(SO_4)_3+6FeSO_4+3S.$$

Es entſprechen alſo bei der Titration drei Grammatome Eiſen einem Grammatom Wismut, was ein günſtiges Reſultat erwarten läßt. Trotzdem iſt die Methode nicht durchführbar, da durch den in ſehr feinverteilter Form beigemengten Schwefel viel zu hohe Reſultate gefunden werden. Bei einer Nachprüfung fand Moſer[2] durchſchnittlich drei Prozent zu viel. Weſentlich beſſer iſt die Methode, die von Frerichs[3] vorgeſchlagen wurde. Hierbei wird das gefällte Wismutſulfid mit Silbernitrat im Überſchuß in Reaktion gebracht; es bildet ſich dabei Silberſulfid und Wismutnitrat. Der Überſchuß des Silbernitrats wird nach Volhard zurücktitriert. Über die Brauchbarkeit liegen bis jetzt noch keine Mitteilungen vor.

Eine ſehr umſtändliche Methode hat Riederer[4] auf der Fällbarkeit des Wismuts als Wismutammoniummolybdat gegründet, indem er als ſolches fällt, das Molybdän des Niederſchlags mit Zink reduziert und dann mit Kaliumpermanganat titriert. Die Ausführung iſt aber ſo zeitraubend, daß ſie keine Verbeſſerung gegenüber den gewichtsanalytiſchen Methoden bietet, außerdem wird ihre Brauchbarkeit weſentlich dadurch eingeſchränkt, daß die Kaliumpermanganatlöſung auf Wismut eingeſtellt ſein muß.

L. Moſer[5] hat bereits die bekannten maßanalytiſchen Beſtimmungsmethoden einer genauen, experimentellen Prüfung unterzogen und kam zu dem Reſultat, daß, trotzdem die Anzahl der vorgeſchlagenen volumetriſchen Methoden eine ganz beträchtliche iſt, doch keine derſelben den Anforderungen gerecht wird, welche man an ein genaues und raſch durchführbares Verfahren zu ſtellen berechtigt iſt. Unabhängig von dieſen Unterſuchungen hat Balavoine[6] ebenfalls faſt zur ſelben Zeit alle bekannten Methoden einer kritiſchen Prüfung unterworfen und kam zu demſelben Ergebnis wie L. Moſer. Außer den oben erwähnten Verfahren ſind in neuerer Zeit

1) Mohr, Lehrbuch d. chem. anal. Titriermethoden, Braunschweig, 1886.
2) L. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 223.
3) G. Frerichs, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 719.
4) G. S. Riederer, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 907.
5) L. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 223.
6) P. Balavoine, Zeitschr. f. anal. Chem. 47. (1908) 681.

noch zwei vorgeſchlagen worden, die aber auch, wie ſpäter noch gezeigt werden wird, nicht durchführbar ſind.

Eine womöglich allgemein anwendbare, maßanalytiſche Beſtimmungsmethode für das Wismut auszuarbeiten, war der Zweck der vorliegenden Arbeit. Wie bereits erwähnt, iſt die Unbrauchbarkeit der beſchriebenen Reſtmethoden meist dadurch bedingt, daß der abgeſchiedene Wismutniederſchlag mit wechſelnden Mengen baſiſcher Salze verunreinigt iſt. Nur bei der Abſcheidung als Arſeniat und als Phosphat kann mit Sicherheit angenommen werden, daß der Niederſchlag als einheitliches, normales Salz vorliegt. Bei den maßanalytischen Methoden, die auf dieſen beiden Fällungen beruhen, iſt die Fehlerquelle in der ſchlecht hervortretenden Endreaktion zu ſuchen. Es wurde deshalb zunächſt verſucht, dieſe beiden Methoden dahin abzuändern, daß ein ſicheres und ſcharfes Erkennen der Endreaktion gewährleiſtet iſt, was von ausſchlaggebender Bedeutung für ihre Brauchbarkeit ſein mußte.

I. ARSENIAT-METHODE.

Bei den bisher ausgeführten Arbeiten wurde immer die, im Überſchuß angewandte Arſenſäure, direkt zur Titration gebracht. Ich ſtellte Verſuche an, dieſe zuerſt zu reduzieren und die erhaltene arſenige Säure zu beſtimmen. Zunächſt wurde verſucht, die im Niederſchlag befindliche Arſenſäure auf dieſe Weiſe zu beſtimmen. Sie führten nicht zum Ziel, da das Wismutarſeniat nur in konzentrierter Salpeterſäure und in Salzſäure löslich iſt, was eine Titration mit Kaliumpermanganat unmöglich machte. Dagegen gelang es, die im Überſchuß angewandte Arſenſäure zu titrieren. Die Reduktion zu arſeniger Säure ließ ſich leicht durchführen durch Einleiten von Schwefeldioxyd, deſſen Überſchuß durch Einleiten von Kohlendioxyd bei gleichzeitigem Erwärmen leicht wieder vertrieben werden konnte. Bei der Titration der ſo erhaltenen arſenigen Säure mit Kaliumpermanganat ergaben ſich jedoch Schwierigkeiten. Es fiel immer ſchon vor Beendigung der Reaktion ein Niederschlag aus, der den Endpunkt nicht mehr genau erkennen ließ. Um die Oxydation der arſenigen Säure zu beſchleunigen, wurde bei einer weiteren Verſuchsreihe nach einer Vorſchrift von Lang[1] gearbeitet. Nach deſſen Unterſuchungen geht die Reaktion ſchnell und quantitativ vor ſich, wenn ganz geringe Mengen eines Chlorids oder Bromids zugeſetzt werden, und er fand,

[1]) Lang, Chemiker-Zeitung 1905/I Rep. S. 48.

daß einige Tropfen einer $\frac{n}{200}$ Kaliumbromidlöfung dazu am geeigneteften find. Aber auch nach diefem Verfahren lief die Oxydation gegen Schluß der Reaktion noch zu langfam. Erft wenn mit einem Überfchuß von Kaliumpermanganat oxydiert wurde, konnte vermieden werden, daß fich die Löfung trübte. Es wurde deshalb verfucht, mit einem Überfchuß von Kaliumpermanganat zu oxydieren und diefen mit Ferrofulfat und Kaliumpermanganat zurückzutitrieren. So gelang es, die bei der Fällung des Wismuts im Überfchuß angewandte Menge Arfenfäure zu ermitteln und daraus die angewandte Menge Wismut zu errechnen. Durch die vielen Zwifchenoperationen wird diefe Methode aber zu kompliziert, um Anfpruch auf praktifche Bedeutung machen zu können.

Zur volumetrifchen Beftimmung des Magnefiums hat in neuerer Zeit Klingenfuß[1] eine Methode angegeben, bei der das Magnefium mit eingeftellter Arfeniatlöfung im Überfchuß gefällt und diefer jodometrifch zurückgemessen wird. Er knüpfte dabei an Arbeiten von Valentin[2] an, der verfucht hatte, Metalle, die fchwerlösliche Arfeniate bilden, maßanalytifch zu beftimmen, indem er fie mit eingeftellter Kaliumarfeniatlöfung fällte und den Überfchuß des Fällungsmittels nach einer, wie er glaubte, neuen Methode beftimmte, die aber tatfächlich Williamfon[3] fchon vor ihm zur Titration der Arfenfäure vorgefchlagen hatte. Letzterer gibt an, daß die Reduktion der Arfenfäure zu arfeniger Säure mit Kaliumjodid in faurer Löfung dann nach der Gleichung:

$$2H_3AsO_4+4KJ+4HCl=As_2O_3+4J+4KCl+5H_2O$$

quantitativ verläuft, wenn ein genügend großer Überschuß von Salzfäure vorhanden ift, der den Übergang der Arfenfäure in arsenige Säure begünstigt. Gooch und Morris[4] dagegen, die unter den von Williamfon vorgefchlagenen Arbeitsbedingungen keine befriedigende Werte erhielten, empfahlen die Befeitigung des freiwerdenden Jods durch Auskochen. Valentin bemühte fich dagegen, die Arfenfäure in der von Williamfon angegebenen Weife zu titrieren, und da ihn die dabei gefundenen Ergebniffe zufrieden ftellten, benutzte er die Methode, um damit folche Metalle zu beftimmen, die fchwerlösliche Arfeniate bilden. Beim Verfuch, das von Valentin verwandte Verfahren

[1]) Klingenfuss, Zeitschr. f. anorg. Chem. 138-139 196.
[2]) Valentin, Zeitschr. f. anal. Chem. 54 (1915) 76.
[3]) Williamson. Journ. Soc. Deyers 11 (1890) 66.
[4]) Gooch u. Morris, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25,227.

für die Beſtimmung des Magneſiums nutzbar zu machen, hatte Klingenfuß zunächſt keinen Erfolg, obwohl er genau die Verſuchsbedingungen einhielt, die Valentin für ſeine Beſtimmungen angegeben hatte. Bei ſeinen ſyſtematiſch durchgeführten Unterſuchungen ergab ſich, daß eine ſichere Beſtimmung des Magneſiums durch Fällung mit Arſenſäure und Rücktitration des überſchüſſigen Fällungsmittels mit den von Valentin gewählten Konzentrationen nicht durchführbar ſei, zumal da ſich zeigte, daß der Unterſchied in den Konzentrationsverhältniſſen bei der Einſtellung des Fällungsmittels und ſeiner Rücktitration erhebliche Fehler bedingte.

Deshalb änderte Klingenfuß nun die Methode dahin ab, daß er das Magneſium mit einer, aus gewogenen Mengen Arſenigſäureanhydrid hergeſtellten Arſenſäurelöſung fällte, deren Gehalt an Arſenſäure aus der Einwage zu errechnen war. Er ſtellte dieſe Löſung her, indem er die für eine $\frac{n}{10}$ Arſenigſäurelöſung erforderliche Menge Arſenik, die friſch ſublimiert und längere Zeit über Kalziumchlorid getrocknet war, genau abwog und ſie durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Löſung brachte. Dann oxydierte er dieſe Löſung mit Waſſerſtoffſuperoxyd, deſſen Überſchuß er nach beendeter Oxydation durch Kochen vernichtete; die erhaltene Löſung von $\frac{n}{10}$ Arſenſäure wurde mit Salzſäure neutraliſiert und in einen 1000 ccm-Kolben geſpült. Bei weiteren Unterſuchungen ermittelte er noch die bei der Titration erforderlichen Salzſäuremengen. Er fand, daß die Flüſſigkeit bis zur Beendigung der Titration mindeſtens zu 25% aus Salzſäure beſtehen mußte. Zur Beſtimmung des Magneſiums fällte er nun mit der $\frac{n}{10}$ Arſenſäurelöſung, gab zu einem aliquoten Teil des Filtrates konzentrierte Salzſäure bis die geſamte Flüſſigkeit zu 25% daraus beſtand, fügte Kaliumjodid im Überſchuß zu und titrierte das während einer halben Stunde im Dunkeln ausgeſchiedene Jod mit Natriumthioſulfat zurück. Da die von ihm gefundenen Werte gut waren und die Fällungsbedingungen für das Wismut ähnlich ſind wie beim Magneſium, war anzunehmen, daß auch hier eine Fällung als Wismutarſeniat und eine Rücktitration des überſchüſſigen Fällungsmittels möglich ſei.

Zunächſt wurde die Genauigkeit der Beſtimmung der Arſenſäure unter den von Klingenfuß angegebenen Bedingungen nachgeprüft. Da die erhaltenen Reſultate gut waren, wurde nunmehr in einer Reihe von Beſtimmungen das Wismut als arſenſaures Salz niedergeſchlagen und aus dem, durch Rücktitration ermittelten Verbrauch an Arſeniatlöſung errechnet. Das

Ergebnis war befriedigend, wenn das zur Titration gelangende Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß und die Salzsäurekonzentration genügend stark war.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, ob es möglich sei, die Arsensäure des Niederschlags in der oben beschriebenen Weise zu bestimmen. Es wurde das Wismutarseniat in Salzsäure gelöst und weiter wie oben behandelt. Die zugesetzte Menge Kaliumjodid mußte hierbei bedeutend größer bemessen werden, da das Wismut ein unlösliches Jodid bildet, für dessen Lösung als Komplexsalz von der Zusammensetzung $BiJ_3 \cdot KJ$ ein erheblicher Überschuß an Jodkalium in Rechnung gestellt werden muß. Der Versuch, die Arsensäure zu bestimmen, gelang nicht, da sich bei der Titration des ausgeschiedenen Jods das Wismutkaliumjodid teilweise zersetzte, und die Flüssigkeit braunschwarz färbte. Um das Komplexsalz dem Einfluß des Natriumthiosulfats zu entziehen, wurde versucht, das ausgeschiedene Jod nach dem Vorschlag von W. Strecker[1] mit Xylol auszuschütteln und dann zu titrieren.

Die Titration verläuft anfänglich auf diese Weise ganz glatt, gegen Ende der Reaktion schied sich aber immer ein gelbgrüner Niederschlag aus, der sich an den Wänden festsetzte, sodaß der Endpunkt der Reaktion nicht mehr zu erkennen war.

II. PHOSPHAT-METHODE.

L. Moser[2] hat sich eingehend mit der Fällung des Wismuts als Phosphat beschäftigt. Er kam zu dem Ergebnis, daß das Wismutphosphat immer die konstante Zusammensetzung $BiPO_4$ hat, und daß sich seine Abscheidung so gut durchführen läßt, daß sich darauf die beste gewichtsanalytische Bestimmungsform gründet. Versuche diese Abscheidung zur maßanalytischen Methode zu verwerten, machte zuerst Muir[3]. Er fällte die Wismutsalzlösung mit einer Trinatriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt im Überschuss und mass diesen im Filtrat zurück, indem er mit Uranylacetat unter Anwendung der Tüpfelmethode titrierte. Ebenso wie bei der Arseniatmethode von Kuhara, wird auch hier eine gewisse Ungenauigkeit der Resultate dadurch bedingt, dass die Endreaktion nicht mit der wünschenswerten Schärfe erkannt werden kann. Ehrenfeld[4] versuchte diesen Übelstand zu beseitigen, indem er die

1) W. Strecker u. De La Peña, Zeitschr. f. anal. Chem. 67 268 (1925.)
2) L. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 19.
3) Muir, Chem. News 36/211.
4) Ehrenfeld u. Indra, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 24.

Tüpfelmethode umging durch Zusatz einer Cochenilletinktur als Indikator, die er nach einer von Répiton[1] ausgearbeiteten Vorschrift bereitet hatte. Damit erhielt er wohl bessere Resultate wie bisher; der Fehler betrug bei acht Bestimmungen im Mittel wohl nur 0,6%, die einzelnen Bestimmungen sind aber derart verschieden untereinander, dass drei davon um 1,3% zu hoch sind. Daraus ergibt sich, dass der Endpunkt auch so nicht mit Sicherheit erkannt werden kann.

Obwohl zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, beziehungsweise ihrer Salze eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen und nachgeprüft worden ist, hat man bisher ausser der erwähnten Uranylacetatmethode, noch keine für die Titration derselben bei der Wismutphosphatfällung in Anwendung gebracht. Es wurde deshalb versucht, mit der von Holleman[2] ausgearbeiteten Silbersalzmethode, die bei der Wismutfällung im Überschuss zugesetzte Phosphatlösung zu bestimmen. Diese Methode beruht auf der Fällbarkeit der secundären Phosphate mit Silbernitrat. Aus den Untersuchungen Hollemans ergibt sich, dass aus der Lösung eines secundären Phosphates die PO_4-Ionen mit Silbernitrat quantitativ ausfallen, wenn durch Zusatz von Natriumacetat die bei der Reaktion gebildete Salpetersäure beseitigt wird. Liegt das Phosphat als primäres Salz MeH_2PO_4 vor, so muss zur Herstellung des secundären Salzes Me_2HPO_4 unter Zugabe von Phenolphtaleïn tropfenweise Alkali bis zum Farbenumschlag zugesetzt werden. Zur Ausführung der Titration wird mit einer abgemessenen Menge Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt gefällt und im Filtrat das überschüssige Silber nach Volhard zurücktitriert. Diese Methode wurde nachgeprüft von Wilkie[3] und Schiffer[4] und ihre Brauchbarkeit besonders von letzterem durch eine grosse Reihe von Bestimmungen bestätigt.

Bei meinen Versuchen ergab sich, dass das Wismut aus schwach salpetersaurer Lösung mit einer Dinatriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt zunächst quantitativ gefällt werden kann. Gibt man dann zu dem Filtrat nach Zusatz von Phenolphtaleïn bis zum Farbenumschlag tropfenweise verdünnte Natronlauge, so können nach Zugabe von Natriumacetatlösung die PO_4-Ionen mit einem gemessenen Überschuss von Silbernitrat gefällt werden, der in möglichst grossen aliquoten Teilen des Filtrats in der üblichen Weise zurücktitriert wird.

1) Répiton, Monit. scient. [4] 21 (1907) II. 753.
2) Holleman, Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 185.
3) Wilkie, Journ. Soc. Chem. Ind. 29 (1910) 794.
4) Schiffer, Zeitschr. f. anal. Chem. 1911/495.

Obwohl eine zweimalige Filtration erforderlich ist, lässt sich die Bestimmung doch schnell durchführen, da beide Niederschläge sich gut filtrieren und auswaschen lassen.

III. OXYCHLORID-METHODE.

Eine charakteristische Eigenschaft der Wismutsalze ist ihre Fällbarkeit durch Hydrolyse. Am leichtesten tritt die Hydrolyse ein bei Wismutchloridlösungen oder bei anderen Wismutsalzlösungen, denen Chlorionen zugesetzt werden. Aus solchen Lösungen fällt bei Zusatz von genügend grossen Mengen Wasser das Wismut als Wismutoxychlorid quantitativ aus. Darauf gründet sich eine gewichtsanalytische Bestimmung, die bereits 1844 von Heintz[1] vorgeschlagen wurde. Dieselbe war aber in ihrer Durchführung umständlich, weil dabei zur quantitativen Abscheidung des Wismutoxychlorids entweder sehr grosse Wassermengen erforderlich waren, oder aber auf dem Wasserbad zur Vertreibung der überschüssigen Säure wiederholt bis zu einem kleinen Rest eingedampft werden mußte. Gut durchführbar wurde sie erst, als Luff[2] fand, wie man die Wismutsalzlösung neutralisieren kann, ohne durch die Wiederauflösung des dabei entstehenden Wismuthydroxyds grössere Mengen Säure in das Reaktionsgemisch zu bringen. Er neutralisierte nämlich mit Ammoniak bis zur deutlichen Trübung und löste den Niederschlag entweder durch Zugabe von etwas festem Ammoniumchlorid, oder dadurch, dass er in der Siedehitze ganz langsam, tropfenweise konzentrierte Salzsäure zusetzte. Dann fällte er durch Zugabe von heissem Wasser das Wismutoxychlorid aus.

Eigene Versuche zeigten, dass sich der bei der Neutralisation der Wismutsalzlösung enstehende Niederschlag in der von Luff angegebenen Weise leicht wieder in Lösung bringen lässt, und dass schon durch mässiges Verdünnen mit heissem Wasser das Wismutoxychlorid so vollständig ausfällt, dass im Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Spuren von Wismut nachzuweisen sind. Es war anzunehmen, dass sich auf dieser Abscheidung eine massanalytische Bestimmungsmethode aufbauen lasse. Wenn man das Wismut nach den Angaben von Luff fällte, so konnte man in dem abfiltrierten Niederschlag nach seiner Lösung in mässig konzentrierter Salpetersäure das Chlor nach Volhard titrieren und unter der Voraussetzung, dass der Niederschlag stets die einheitliche Zusammensetzung BiOCl hat, daraus das

[1] W. Heintz, Anal. d. Physik 139 (1844) 55.
[2] G. Luff, Zeitschr. f. anal. Chem. 62/63 (1923) 330.

Wismut berechnen. Wäre der Niederſchlag mit geringen Mengen irgend eines mehr oder weniger baſiſchen Chorids verunreinigt, was die gewichtsanalytiſche Beſtimmungsmethode nicht weſentlich zu beeinträchtigen brauchte, so wäre die Abſcheidung für die gedachte maßanalytiſche Methode vollſtändig ungeeignet, da das zu titrierende Chlor nur etwa $^1/_7$ des Gesamtgewichts des Niederſchlags beträgt. Titrationen, die auf Grund dieſer Überlegungen ausgeführt wurden, zeigten, daß der unter geeigneten Arbeitsbedingungen gefällte Niederſchlag genau der Formel BiOCl entſpricht, und daß die Berechnung des Wismuts aus den Chlortitrationen zu durchaus brauchbaren Werten führt. Zur Auflöſung des bei der Neutraliſation entſtandenen Niederſchlags wurde bei der erſten Verſuchsreihe feſtes Ammoniumchlorid angewandt, in einer zweiten konzentrierte Salzsäure und in einer dritten ſchließlich zuerſt Ammoniumchlorid bis der größte Teil des Wismuthydroxyds in Löſung gegangen war, dann bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit konzentrierte Salzſäure. Alle drei Verfahren ſind brauchbar; am beſten eignet ſich jedoch die konzentrierte Salzſäure zur Auflöſung, da hiernach das Wismutoxychlorid ſchneller und gröberkriſtallin ausfällt, ſodaß es ſich ſchneller filtrieren und auswaſchen läßt.

Andererſeits wurden auch Verſuche unternommen, die nahezu neutrale Wismutnitratlöſung mit einem abgemeſſenen Überſchuß $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung zu fällen und dieſen zurückzumeſſen. Um feſtzuſtellen, ob die Abſcheidung des Wismutoxychlorids dabei quantitativ ſei, wurde eine mit Ammoniak nahezu neutraliſierte Wismutnitratlöſung nach Zugabe von $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung mit heißem Waſſer gefällt und das Filtrat mit Schwefelwaſſerſtoff geprüft; es war vollſtändig frei von Wismut. Eine Reihe von Beſtimmungen, bei denen mit $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung und heißem Waſſer gefällt und im Filtrat der Ueberſchuß des Natriumchlorids nach Volhard zurücktitriert wurde, ergaben aber Reſultate, die alle viel zu niedrig waren. Die Werte waren um 18% im Durchſchnitt zu tief, wenn zur Fällung von 20 ccm. Wismutnitratlöſung 200 ccm. Waſſer und 40 ccm. Natriumchlorid benutzt wurden. Hat man dagegen zu 10 ccm. Wismutnitrat 200 ccm. Waſſer und 5 ccm. $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung zugeſetzt, ſo blieben die Werte nur 5% hinter den berechneten zurück. Danach war anzunehmen, daß das Wismutoxychlorid mit Natriumchlorid lösliches Komplexſalz bilde und zwar bei der ſtärkeren Konzentration von 10 ccm. Natrium-

chlorid auf 200 ccm. Gesamtvolumen in höherem Maße als bei der geringeren Konzentration von 5 ccm. Natriumchlorid in demselben Flüssigkeitsvolumen. Um dies festzustellen, wurde bei einer Probe Wismutnitrat wie oben gefällt, das Filtrat eingedampft und zur Zerstörung der eventuell vorhandenen Komplexsalze mit Schwefelsäure abgeraucht, dann nahm man mit etwas verdünnter Salzsäure auf und leitete Schwefelwasserstoff ein. Die Reaktion fiel aber vollkommen negativ aus; es war also kein Wismut als Komplexsalz in Lösung gegangen. Da auch die Möglichkeit bestehen konnte, daß mit Alkalichlorid kein reines Wismutoxychlorid, sondern ein mit halogenärmeren Salzen verunreinigtes Produkt ausfällt, so wurde bei weiteren Bestimmungen statt des Natriumchlorids, Ammoniumchlorid angewandt. Wurden dabei alle anderen Versuchsbedingungen beibehalten, so waren die gefundenen Resultate gut; änderte man aber die Konzentrationsverhältnisse, so waren die erhaltenen Werte vollständig unbrauchbar, und zwar fielen sie um so höher aus, je mehr die Konzentration des Ammoniumchlorids gesteigert wurde. Auf eine genaue Feststellung der Abhängigkeit der Werte von der Konzentration des Fällungsmittels wurde verzichtet.

IV. FERRICHLORID-PERMANGANAT-METHODE.

Metallisches Wismut löst sich in Cupri- und Ferrisalzen, indem es dieselben zu Cupro- und Ferrosalze reduziert. De Koninck[1] hatte versucht, diese Eigenschaft zu benutzen, um eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Wismuts auszuarbeiten. Er reduzierte Wismutsalzlösungen mit Alkalistannit, löste das gebildete Metall in Ferrisulfat und titrierte die gebildeten Ferroionen mit Kaliumpermanganat. Die von ihm erzielten Resultate waren aber vollständig unbrauchbar, da das ausgefällte Wismutmetall stark oxydulhaltig war, und da sich außerdem beim Auflösen desselben in Ferrisulfat basische Wismutsalze abschieden, welche die vollständige Auflösung des Metalls hinderten.

Später nahmen Kurtenacker und Werner[2] die Versuche wieder auf. Aber auch ihre Bemühungen führten nicht zum Ziel, da es ihnen ebenfalls nicht gelang, aus Wismutsalzlösungen oxydulfreies Metall abzuscheiden. Ihre mit Formaldehyd, Alkalistannit und Hypophosphit durchgeführten Versuche zeigten alle einen Fehler von 5%.

Ein Erfolg war also nur dann zu erwarten, wenn es möglich

[1]) De Koninck, Lehrb. d. chem. Analyse II 49.
[2]) Kurtenacker u. Werner, Zeitschr. f. anal. Chem. 63/321

war, das Wismut als reines Metall abzuſcheiden, das dann in Ferrichlorid gelöst und aus der Titration der gebildeten Ferroionen beſtimmt werden konnte. Außer den von Kurtenacker angewandten Reduktionsmitteln hat man noch eine ganze Reihe andere benutzt, um das Wismut als Metall abzuſcheiden. So hat Roſe[1] vorgeſchlagen, das gefällte Wismutſulfid durch Schmelzen mit Kaliumcyanid in Metall überzuführen. Das in dieſer Form abgeſchiedene Metall iſt aber nicht geeignet, da es ſich nicht vollſtändig in Lösung bringen läßt. Aus demſelben Grunde war das nach der Knauff'ſchen Methode durch Reduktion von Wismutſulfid erhaltene Metall auch unbrauchbar. Weiterhin gibt Brunck[2] ein Verfahren an, bei dem mit Natriumhydroſulfid reduziert wird. Das dabei erhaltene Produkt iſt aber mit ganz geringen Mengen Wismutſulfid verunreinigt, außerdem iſt es außerordenlich leicht oxydabel, ſodaß es nicht verwendet werden kann. Da mit keinem dieſer Reduktionsmittel eine brauchbare Abſcheidung zu erzielen war, wurden Verſuche gemacht, das Wismut aus ſeinen Salzlöſungen mit Metallen zu verdrängen die größere Affinität zur elektriſchen Ladung haben. Bereits 1822 hat Ullgreen[3] dieſen Weg eingeſchlagen, um das Wismut gewichtsanalytiſch zu beſtimmen, indem er es mit einem blanken Bleiſtreifen abſchied. Das Verfahren hat aber den großen Nachteil, daß die Reaktion erſt nach 12 – 24 Stunden beendet iſt und außerdem beim Abſpülen des Metalls leicht Verluſte eintreten. Eigene Verſuche zeigten, daß ſich das Magneſium viel beſſer zur Abſcheidung eignet. Wurden einige Magneſiumſpäne in eine Probe Wismutnitratlöſung gebracht und ſchwach erwärmt, ſo war nach kurzer Zeit die Abſcheidung des Wismuts vollendet, und das Filtrat ganz frei von Wismut. Dabei hatte ſich allerdings ein weißer Niederſchlag von baſiſchem Wismutſalz gebildet, da durch das Magneſium der Löſung zu ſchnell die Säure entzogen wurde. Eine gute Abſcheidung gelang durch Eintragen der erforderlichen Magneſiummenge in die ſchwachſaure bis faſt zum Sieden erhitzte Wismutſalzlöſung, die dann in dem mit einem Bunſenſchen Ventil verſchloſſenen Kölbchen weiter erwärmt wurde. Wie eine herausgenommene Probe zeigte, war bereits nach $^1/_4$ Stunde das Wismut quantitativ abgeſchieden, während die überſtehende Flüſſigkeit vollſtändig klar geblieben war. Um dieſe Abſcheidung für eine maßanalytiſche Methode brauchbar zu machen, mußte noch das dem abgeſchiedenen Wismut beigemengte metalliſche Magneſium in Löſung ge-

1) Rose, Ann. d. Physik 31 (1854) 104 und 110 (1860) 136.
2) O. Brunck, Anal. d. Chem. 336 (1904) 290.
3) Ullgreen, Jahresbericht d. Chem. 1822,248.

bracht werden. Dies gelang durch Kochen mit Ammoniumacetat- oder Ammoniumsulfatlösung, ohne daß Wismut wieder in Lösung ging, während sich bei längerem Kochen mit Ammoniumchloridlösung geringe Mengen Wismut wieder lösten. Das nunmehr völlig reine Wismut versuchte ich, jetzt in Ferrichloridlösung aufzulösen und das gebildete Ferroion mit Kaliumpermanganat zu titrieren. Es ergab sich dabei, daß das abgeschiedene Metall in der Ferrichloridlösung glatt aufgelöst wurde, und daß die Titration mit Permanganat ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden konnte. Die Umsetzung des Wismuts mit der sauren Ferrichloridlösung wird am besten in Kohlendioxydatmosphäre bewirkt, damit eine Oxydation des gebildeten Ferroions durch den Luftsauerstoff sicher vermieden wird. Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,FeCl_3 + Bi = 3\,FeCl_2 + BiCl_3.$$

Es werden hier somit durch ein Grammatom Wismut drei Grammatome Eisen reduziert, und 1 ccm. Kaliumpermanganatlösung $^1/_{10}$ n. zeigt rund 7 mg. Wismut an, was eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit bedingt. Außerdem wird die ganze Wismutmenge so auf direktem Wege bestimmt und nicht durch eine mit großen Fehlermöglichkeiten behaftete Resttitration mit aliquoten Teilen.

V. FORMALDEHYD-METHODE.

Die Abscheidung des Wismuts mit Formaldehyd wurde, wie bereits oben schon erwähnt, von Kurtenacker benutzt, um eine maßanalytische Bestimmungsmethode auszuarbeiten, indem er versuchte, das mit Formaldehyd ausgefällte Wismut zu titrieren. Seine Versuche schlugen fehl, weil auf diese Weise keine oxydulfreie Fällung zu erhalten ist. Diese Fehlerquelle kann umgangen werden, wenn man mit eingestellter Formaldehydlösung im Überschuß fällt und diesen zurückmißt.

Die Umsetzung zwischen Wismutsalzlösungen und Formaldehyd in alkalischer Lösung verläuft dann einheitlich nach der Gleichung:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H{\cdot}CHO + 3H_2O + 9\,NaOH = 2\,Bi + 6\,NaNO_3 + 3\,H{\cdot}COONa + 9\,H_2O$$

wenn man zu der mit Natronlauge alkalisch gemachten Wismutsalzlösung einen mäßigen Überschuß von stark verdünnter Formaldehydlösung, am besten einer 1%ig Lösung, zusetzt und dann solange bis fast zum Sieden erhitzt, bis die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Um beim Erhitzen Verluste an Formaldehyd

zu vermeiden, muß die Reduktion in einem Erlenmeyer am Rückflußkühler, der durch eine Waschflasche mit Wasser abgeschlossen ist, vorgenommen werden. Die Rücktitration des im Überschuß angewandten Formaldehyds läßt sich nach Romijn durchführen, wenn die vor der Oxydation des Formaldehyds zugesetzte Menge Natronlauge und die vor der Titration des ausgeschiedenen Jods zugesetzte Menge Salzsäure gleich groß ist. Bei der Titerstellung der zur Reduktion dienenden Formaldehydlösung muß darauf geachtet werden, daß etwa die gleichen Mengen in derselben Verdünnung titriert werden, wie bei der Rücktitration des überschüssig zugesetzten Formaldehyds.

Knauff[1] hat diese Methode bereits vorgeschlagen und auch eine Reihe von Bestimmungen danach durchgeführt. Seine Resultate zeigen aber keine große Genauigkeit und sind auch untereinander sehr verschieden. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die von ihm gewählten Versuchsbedingungen ungünstig waren. So entsteht nach seiner Arbeitsmethode bei einem Mehrverbrauch von 0,05 ccm. $^1/_{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung bereits ein Fehler von 2%, was die Brauchbarkeit der Methode in Frage stellt. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wurden bei eigenen Versuchen bei der Einstellung der Formaldehydlösung und dementsprechend auch bei der Rücktitration, des bei der Reduktion des Wismuts angewandten Formaldehydüberschusses, größere Mengen zur Titration gebracht. Bei den so durchgeführten Bestimmungen wurden gute Ergebnisse erzielt.

VI. WISMUTSULFID-METHODE.

Nach einer von Knauff ausgearbeiteten Vorschrift läßt sich Wismuttrisulfid im Wasserstoffstrom quantitativ zu Metall reduzieren, unter Bildung der äquivalenten Menge Schwefelwasserstoff. Um diese Umsetzung des Wismutsulfids zu einer maßanalytischen Methode zu verwerten, wurde versucht, den dabei gebildeten Schwefelwasserstoff jodometrisch zu bestimmen.

Deshalb wurde zunächst geprüft, ob sich die Reduktion des Wismutsulfids leicht und sicher durchführen läßt. Es wurde nach der von Knauff gegebenen Vorschrift das Wismutsulfid aus der schwachsauren Wismutnitratlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Zu dem im Rose-Tiegel getrennt veraschten Filter wurde der Niederschlag gebracht und im Wasserstoffstrom bei mäßiger Temperatur reduziert. Die erhaltenen Resultate waren

1) Knauff, Dissertation, Marburg 1923.

durchweg zu niedrig und ſtimmten auch untereinander nicht überein. Es lag die Annahme nahe, daß dies auf zu hohe Reduktionstemperaturen zurückzuführen ſei. Es wurde deshalb unterſucht, bei welcher Temperatur ſich das Wismutſulfid im Waſſerſtoffſtrom zu Metall umſetzt, indem gewogene Mengen reinen Wismutſulfids von Merck in einem Porzellanſchiffchen im Verbrennungsrohr bei konſtanten Temperaturen im Waſſerſtoffſtrom erhitzt wurden. Bis 200° war die Farbe und das Gewicht des Sulfids unverändert geblieben; nachdem etwa ½ Stunde auf 250° erhitzt war, war ein Farbenumſchlag von braunſchwarz in grauſchwarz und ein Gewichtsverluſt von 2,5% eingetreten. Bei etwa 300° trat vollſtändige Reduktion zu Metall ein. Dieſe Beobachtung ſtimmt mit derjenigen von L. Moſer[1] überein, der fand, daß das Wismutſulfid im Stickſtoffſtrom bei 280°—300° in Schwefel und Metall zerfällt. Nun wurde in einer weiteren Verſuchsreihe das Wismutſulfid bei 300° im Waſſerſtoffſtrom reduziert. Aber auch hierbei zeigten die Reſultate noch ſehr große Differenzen.

Zu den bisher durchgeführten Beſtimmungen war eine Löſung benutzt worden, deren Gehalt an Wismut durch Fällung und Wägung als Phosphat feſtgeſtellt war. Da aber auch in dieſer Beſtimmungsweiſe eine Fehlerquelle liegen konnte, wurde bei weiteren Verſuchen als Ausgangsmaterial reines, feinpulveriſiertes Wismutmetall von Kahlbaum benutzt. Zunächſt wurden mit einzelnen Einwagen von Metall, Beſtimmungen nach der Phosphat- und Sulfidmethode gemacht; die Reſultate waren bei der Phosphatmethode genau, während nach der Sulfidmethode zu wenig Wismut gefunden wurde. Nun wurde von demſelben Metall eine $^1/_{10}$ n. Wismutnitratlöſung hergeſtellt und aliquote Teile nach beiden Methoden analyſiert. Auch jetzt wurden bei der Fällung als Phosphat die errechneten Mengen gefunden, während die Fällung als Sulfid und Reduktion zu Metall wieder zu Werten führte, die zu niedrig waren und untereinander differierten. Auch wenn die ſalpeterſaure Wismutnitratlöſung vor dem Sättigen mit Schwefelwaſſerſtoff mit Ammoniak bis zur Trübung neutraliſiert wurde, änderten ſich die Werte nicht. Um jede Möglichkeit auszuſchließen, daß durch Verunreinigungen des Ausgangsmaterials beſonders an Arſen bei der Phosphatmethode zu hohe Reſultate entſtehen können, wurde ſchließlich noch aus oben angewandtem Metall baſiſches Wismutnitrat nach einer Methode hergeſtellt, die Schneider[2] benutzte, um ganz reines Wismutoxynitrat für ſeine Atomge-

[1] L. Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 62/63 (1923) 308.
[2] Schneider. Journ f. prakt. Chem. 44/II. 38.

wichtsbeſtimmungen darzuſtellen. Von dem ſo erhaltenen Produkt wurde eine ungefähr $^1/_{10}$ n. Wismutnitratlöſung hergeſtellt und in gleichen Teilen das Wismut nach beiden Methoden beſtimmt. Da mit der Sulfidfällung und nachfolgender Reduktion auch bei dieſem Präparat mehr als 1% zu wenig gefunden wurde, war die Annahme berechtigt, daß die Minderwerte der Sulfidmethode zuzuſchreiben ſeien.

Einen Grund dafür konnte noch in Verunreinigungen des Waſſerſtoffs geſucht werden. Deshalb wurde in der Folge der Waſſerſtoff durch eine Waſchflaſche mit Chromſäure geleitet. Es wurde damit aber keine Beſſerung erzielt. Auch die Möglichkeit eines Sauerſtoffgehaltes des Waſſerſtoffs wurde in Betracht gezogen, weil dadurch Gelegenheit zur Bildung des leichter flüchtigen Oxydes gegeben war. Um dieſe Fehlerquelle zu beſeitigen, wurde eine reduzierte Kupferſpirale vorgeſchaltet. Da aber auch damit keine beſſeren Werte erhalten worden waren, wurde, um mechaniſche Verflüchtigungen auszuſchließen, der Rose-Tiegel durch ein Filtrierröhrchen aus ſchwerſchmelzbarem Glas erſetzt. Bei den hiermit durchgeführten Verſuchen gelang es dann ſchließlich bei vorſichtigem Arbeiten, Reſultate zu finden, die innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Wie weitere Verſuche zeigten, läßt ſich aber die Reduktionsmethode nicht maßanalytiſch verwerten, da der Schwefel des Wismutſulfids nur zu etwa 55,4% in Schwefelwaſſerſtoff übergeht, während ſich der Reſt als elementarer Schwefel abſcheidet.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die bisher vorgeſchlagenen maßanalytiſchen Arſeniat- und Phosphatmethoden beruhen auf der Fällung des Wismuts mit eingeſtellter Arſeniat- und Phosphatlöſungen im Überſchuß, und deſſen Rücktitration mit Uranylacetatlöſung. Beide Methoden waren unbrauchbar, da die Endreaktion nicht genügend ſcharf zu erkennen war. Sie wurden dahin abgeändert, daß man das Fällungsmittel entweder oxydimetriſch oder mit Silbernitrat zurücktitrierte, wodurch die Brauchbarkeit der Methoden geſichert wurde.

2. Es wurde eine neue maßanalytiſche Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man das Wismut als Wismutoxychlorid ausfällt, nach Abfiltrieren in Salpeterſäure löſt, und das in Freiheit geſetzte Chlor nach Volhard titriert.

3. Nach einer weiteren neu ausgearbeiteten Methode wird das Wismut mit metallifchem Magnefium ausgefällt; das fo erhaltene Wismutmetall wird in falzfaurer Ferrichloridlöfung gelöft, und die hierbei gebildeten Ferroionen werden mit Kaliumpermanganat titriert. Diefe Methode hat gegenüber allen bisher bekannten den großen Vorzug der direkten Titration.

4. Die Formaldehydmethode, die auf der Fällung des Wismuts mit Formaldehyd im Überfchuß, und deffen Rücktitration nach Romijn beruht, wurde nachgeprüft und verbeffert.

5. Für die Reduktion des Wismutfulfids im Wafferftoffftrom, die zur gewichtsanalytifchen Beftimmung des Wismuts vorgefchlagen war, wurde eine beffere Arbeitsmethode ermittelt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ausgangsmaterial.

Zur Herſtellung einer Wismutnitratlöſung wurden 9,5997 g. baſiſches Wismutnitrat ($BiONO_3$) in etwa 15 ccm. konzentrierter Salpeterſäure gelöſt und auf 1000 ccm. aufgefüllt. Die Titerbeſtimmung erfolgte einerſeits durch Eindampfen und Beſtimmung als Oxyd, dann durch Fällen und Wägen als Phosphat.

1. Durch Eindampfen:

In einen tarierten Porzellantiegel wurden aus einer Bürette 25 ccm. obiger Wismutnitratlöſung gegeben und auf dem Waſſerbad eingedampft. Dann wurde im Luftbad ſtark getrocknet, über freier Flamme zunächſt vorſichtig erwärmt und ſchließlich bis zur beginnenden Schmelze geglüht; dabei ſtand der Tiegel zum Schutze gegen die reduzierenden Flammengaſe in einem Asbeſtdeckel, deſſen Seiten nach oben gebogen waren.

Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Gewogen Bi_2O_3 g.	Gefunden Bi g.
25	0,1935	0,1735
20	0,1551	0,1390

In 1 ccm. Wismutnitratlöſung ſind 0,00695 g. Wismut enthalten.

2. Fällung als Phosphat $BiPO_4$:

25 ccm. Wismutnitratlöſung wurden auf etwa 100 ccm. verdünnt, zum Sieden erhitzt und dann etwa 30 ccm. einer $^1/_5$ n. Diammoniumphosphatlöſung zuerſt tropfenweiſe unter ſtetem Umrühren zugegeben. Nun wurde auf dem Waſſerbad erwärmt bis die überſtehende Flüſſigkeit klar war; es wurde abfiltriert, mit heißem Waſſer ausgewaſchen und bei 110° getrocknet. Nun wurde der Niederſchlag vom Filter getrennt, dieſes für ſich ein-

geäfchert, die Afche mit einem Tropfen konzentrierter Salpeterfäure angefeuchtet und dann famt dem Niederfchlag im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonftanz geglüht.

Angewandt Bi $(NO_3)_3$ ccm.	Gewogen $BiPO_4$ g.	Gefunden Bi g.
25	0,2527	0,1735
25	0,2530	0,1737
25	0,2525	0,1733

Im Mittel find in einem Kubikzentimeter Wismutnitratlöfung 0,00694 g. Wismut enthalten.

I. ARSENIAT-METHODE.

1. Jodlöfung: Die Jodlöfung wurde auf eine Löfung von arfeniger Säure eingeftellt, die in 1000 ccm. 3,5086 g. As_2O_3 gelöft enthielt. Je 10 ccm. diefer Jodlöfung verbrauchten im Mittel von vier Verfuchen 13,86 ccm. arfenige Säure, die 0,048629 g. As_2O_3 entfprechen. Daraus errechnet fich für die Jodlöfung der Faktor: 0,9828.

1. Natriumthiofulfatlöfung: Etwa 24,8 g. umkriftallifiertes und getrocknetes Natriumthiofulfat wurden in 1000 ccm. luftfreiem Waffer gelöft und nach vier Tagen mit obiger Jodlöfung eingeftellt.

Für je 20 ccm. Jodlöfung (=19,656 ccm $\frac{n}{10}$) wurden im Mittel 19,88 ccm. Natriumthiofulfatlöfung verbraucht. Daraus errechnet fich für das Thiofulfat der Faktor : 0,98873.

3. Arfenfäurelöfung: Es wurden 4,6406 g frifch fublimiertes und 12 Stunden über Kalziumchlorid getrocknetes Arfenigfäureanhydrid in einer großen Porzellanfchale unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöft. Dann wurden 10 ccm. 30% Waffer ftoffsuperoxyd zugefetzt, das auf fein dreifaches Volumen verdünnt war, und unter Umrühren auf dem Waffer bad erwärmt, bis keine Sauerftoffentwicklung mehr ftattfand. Darauf wurden aufs neue etwa 3 ccm. Waffer ftoffsuperoxyd zugefetzt und die Flüffigkeit weitere 30 Minuten auf dem lebhaft

ſiedenden Waſſerbad zur völligen Zerſtörung des überſchüſſigen Superoxyds erhitzt. Nachdem die Löſung erkaltet war, wurde ſie mit Salzſäure neutraliſiert und dann in einen 1000 ccm. Kolben geſpült.

Ausführung der Titration: 20 ccm Wismutnitratlöſung wurden auf 50 ccm. verdünnt, zum Sieden erhitzt und 50 ccm. Arſenſäurelöſung aus einer Glashahnbürette zufließen laſſen, wobei die erſten Anteile nur tropfenweiſe zugeſetzt wurden. Dann wurde auf dem Waſſerbad ſolange erwärmt, bis die überſtehende Flüſſigkeit vollſtändig klar war. Nach Erkalten wurde in einen 250 ccm. Kolben abfiltriert und mit kaltem Waſſer gut ausgewaſchen. 50 ccm. des Filtrates wurden in einen Erlenmeyer mit eingeſchliffenem Glasſtöpſel gegeben, 30 ccm. konzentrierte Salzſäure zugeſetzt, abgekühlt und etwa 1 g. Kaliumjodid eingeſtreut. Nun wurde der Kolben gut verſchloſſen und eine halbe Stunde dunkel ſtehen gelaſſen. Dann wurde das ausgeſchiedene Jod mit Natriumthioſulfat ohne Stärkezuſatz titriert.

1 ccm. $\frac{n}{10}$ Arſenſäurelöſung entſpricht 0.0104 g. Wismut.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ As_2O_5 ccm.	$\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	20	46,89	33,62	0,1381	0,1390	0,3
2.	20	46,89	33,77	0,1366	0,1390	0,9
3.	20	46,89	33,62	0,1382	0,1390	0,3
4.	20	46,89	33,57	0,1387	0,1390	0,1
5.	20	46,89	33,52	0,1391	0,1390	—
6.	20	46,89	33,62	0,1382	0,1390	0,3

Aus der Tabelle iſt erſichtlich, daß mit Ausnahme der Beſtimmung Nr. 2 im Durchſchnitt 0,2% zu wenig gefunden wurde.

II. PHOSPHAT-METHODE.

1. Silbernitratlöſung: 25 ccm. einer genau $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung wurden unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator mit der Silbernitratlöſung titriert. Es wurden für

25 ccm. $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöſung 23,58 ccm. Silbernitratlöſung verbraucht, woraus ſich ihr Faktor zu 1,0602 errechnet.

2. Rhodanammoniumlöſung: Je 25 ccm. Silbernitratlöſung wurden unter Zuſatz von einigen Kubikzentimetern einer kaltgeſättigten Eiſenammoniakalaunlöſung mit Rhodanammoniumlöſung titriert.

Für 26,506 ccm. $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöſung wurden 36,03 ccm. Rhodanammoniumlöſung verbraucht, woraus ihr Faktor zu 0,7356 berechnet wurde.

3. Dinatriumphosphatlöſung: Etwa 16 g. Dinatriumphosphat wurden in 1000 ccm. Waſſer gelöſt und je 25 ccm. titriert. Nach Zuſatz von Phenolphtaleïn wurde vorſichtig mit reiner Natronlauge neutraliſiert und mit 50 ccm. Silbernitratlöſung im 250 ccm. Meßkolben gefällt. Es wurde durch einen braunen Trichter abfiltriert und je 100 ccm. des Filtrates nach Volhard zurücktitriert.

Im Mittel wurden 9,53 ccm. Rhodanammoniumlöſung verbraucht, um das in 50 ccm. befindliche Silber zurückzutitrieren; für das geſamte Filtrat ſind demnach (9,53 · 2,5 · 0,7356) ccm. $\frac{n}{10}$ Rhodanammoniumlöſung verbraucht worden. Es wurde mit 53,01 ccm. $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöſung gefällt; demnach ſind für 25 ccm. Dinatriumphosphatlöſung 34,48 ccm. $\frac{n}{10}$ Rhodanammoniumlöſung beziehungsweiſe Silbernitratlöſung verbraucht worden. Daraus berechnet ſich der Faktor für die Dinatriumphosphatlöſung zu 1,4194.

Ausführung der Wismuttitration: 25 ccm. Wismutnitratlöſung wurden auf etwa 50 ccm. verdünnt, zum Sieden erhitzt, dann langſam, zuerſt tropfenweiſe aus einer Glashahnbürette mit 50 ccm. Dinatriumphosphatlöſung gefällt und erkalten laſſen. Es wurde in einen 500 ccm. Meßkolben abfiltriert, mit Waſſer gut ausgewaſchen, und nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphtaleïn mit verdünnter Natronlauge neutraliſiert. Dann wurden etwa 50 ccm. Natriumacetatlöſung zugegeben und mit 50 ccm. Silbernitratlöſung gefällt. Nun wurde auf 500 ccm. aufgefüllt und in 200 ccm. des Filtrats das Silber nach Volhard mit Rhodanammoniumlöſung und Eiſenammoniakalaun als Indikator titriert.

1 ccm. $\frac{n}{10}$ Dinatriumphosphatlöſung entſpricht 0,006933 g. Wismut.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ PO_4Na_2H ccm.	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $CNS \cdot NH_4$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	25	70,97	53,01	7,14	0,1740	0,1735	0,2
2.	25	70,97	53,01	6,99	0,1730	0,1735	0,2
3.	25	70,97	53,01	7,14	0,1740	0,1735	0,2
4.	25	70,97	53,01	7,04	0,1733	0,1735	0,1
5	25	70,97	53,01	7,12	0,1738	0,1735	0,2
6.	25	70,97	53,01	7,17	0,1742	0,1735	0,4

Im Mittel find bei fechs Beftimmungen 0,1736 g. Wismut gefunden worden.

III. OXYCHLORID-METHODE.

A. FÄLLUNG ALS OXYCHLORID UND TITRATION DES NIEDERSCHLAGS.

1. Die Wismutnitratlöfung, die zur Anwendung kam, enthielt in 1 ccm. 0,006904 g. Wismut.

2. Silbernitratlöfung: Es wurden 16,989 g. kriftallifiertes Silbernitrat (Kahlbaum) in 1000 ccm. Waffer aufgelöft, und je 20 ccm. mit $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert. Verbraucht wurden bei vier Verfuchen genau 20 ccm. Natriumchloridlöfung.

3. Rhodanammoniumlöfung: Etwa 8 g. Rhodanammonium wurden in 1000 ccm Waffer gelöft. Bei der Gehaltsbeftimmung wurden je 20 ccm. Silbernitratlöfung auf etwa 50 ccm. verdünnt, 2 ccm. einer kalt gefättigten Eifenammoniakalaunlöfung zugefetzt und mit der Rhodanlöfung auf Rofafärbung titriert.

Für 20 ccm. $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöfung wurden im Mittel 18,89 ccm. Rhodanammoniumlöfung verbraucht, woraus fich deren Titer zu 1,0582 berechnet.

Ausführung der Titration: 25 ccm. Wismutnitratlöfung wurden mit Ammoniak bis zur Trübung neutralifiert, mit etwas verdünnter Salzfäure angefäuert und zum Sieden erhitzt. Dann wurde tropfenweife ganz langfam konzentrierte Salzfäure zugegeben bis die Flüffigkeit wieder vollkommen klar erfchien.

– Im Durchſchnitt wurden 1,5 – 2,0 ccm. Salzſäure verbraucht. – Nun wurden 200 ccm. heißes Waſſer zugefügt, wobei das Wismutoxychlorid ſchön kriſtallin ausfiel. Der Niederſchlag wurde auf ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen bis im Filtrat keine Chlorreaktion mehr auftrat und dann mitſamt dem Filter in das urſprüngliche Becherglas zurückgebracht. Nachdem das Wismutoxychlorid mit mäßig konzentrierter Salpeterſäure wieder vollſtändig in Löſung gebracht war, wurde auf etwa 100 ccm. verdünnt, das in Freiheit geſetzte Chlor mit einer gemeſſenen Menge von $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöſung gefällt, und der Überſchuß mit eingeſtellter Rhodanammoniumlöſung unter Anwendung von 2 ccm. kalt geſättigter Eiſenammoniakalaunlöſung als Indikator zurücktitriert.

Nr.	Angewandt $Bi(No_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $CNS \cdot NH_4$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	25	35	26,68	0,1730	0,1726	0,2
2	25	20	11,69	0.1728	0,1726	0,1
3.	25	15	6,69	0,1728	0,1726	0,2
4.	25	15	6,69	0,1728	0,1726	0,2
5.	20	15	8,36	0,1381	0,1381	–
6.	20	15	8,38	0,1377	0,1381	0,3
7.	10	15	11,69	0,0688	0,0690	0,3
8.	10	15	11,64	0,0698	0,0698	–

Bei obenſtehender Tabelle zeigt 1 ccm. $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöſung 0,0208 g. Wismut an.

Bei der folgenden Verſuchsreihe wurde bei den Beſtimmungen Nr. 1 – 5 der bei der Neutraliſation der Wismutnitratlöſung entſtandene Niederſchlag mit feſtem Ammoniumchlorid gelöſt, und bei den Beſtimmungen Nr. 6 – 8 zuerſt mit etwas feſtem Ammoniumchlorid und dann mit konzentrierter Salzſäure.

Nr	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $CNS \cdot NH_4$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1	25	15	6,69	0 1728	0,1726	0,2
2.	25	15	6,69	0,1728	0,1726	0,2
3.	25	15	6,67	0,1733	0,1726	0,4
4.	25	15	6,67	0,1733	0,1726	0,4
5.	25	15	6,68	0,1730	0,1726	0,3
6.	25	15	6,69	0,1728	0,1726	0,2
7.	25	15	6,68	0,1730	0,1726	0,3
8.	25	15	6,68	0,1730	0,1726	0,3

B. FÄLLUNG ALS WISMUTOXYCHLORID UND RÜCKTITRATION DES FÄLLUNGSMITTELS.

a. Mit $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung.

1. Die Wismutnitratlöfung enthielt in 1 ccm. 0,0679 g. Wismut.

2 Die Natriumchloridlöfung wurde durch Auflöfen von 5,845 g. reinftem Natriumchlorid (Kahlbaum) in 1000 ccm. Waffer hergeftellt.

3. Die Silbernitratlöfung wurde nach Mohr auf obige Natriumchloridlöfung eingeftellt.

Es wurden für 25 ccm. $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung 25,05 ccm. Silbernitratlöfung verbraucht. Hieraus errechnet fich der Faktor zu 0,998.

4. Der Titer der Rhodanammoniumlöfung wurde beftimmt, indem je 19,96 ccm. $\frac{n}{10}$ Silbernitratlöfung mit ihr nach Volhard titriert wurden.

Im Mittel wurden bei vier Verfuchen 18,92 ccm. Rhodanammoniumlöfung verbraucht. Der Faktor ift alfo 1,055.

Ausführung der Titration.

Es wurden 20 ccm. Wismutnitratlöfung mit Ammoniak neutralifiert, in der Hitze mit wenig Salpeterfäure geklärt und mit

einem gemeffenen Überfchuß von $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung gefällt. Es wurde abfiltriert, gut ausgewafchen, und das überfchüffige Fällungsmittel nach Volhard beftimmt.

1 ccm. $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung zeigt 0,00208 g. Wismut an.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ NaCl ccm.	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $CNS \cdot NH_4$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	20	10	24,95	20,31	0,1115	0,1359	17,9
2.	20	10	24,95	19,73	0,0993	0,1359	26,9
3.	20	10	14,97	10,32	0,1113	0,1359	17,9
4.	20	10	14,97	10,39	0,1128	0,1359	17,0
5.	20	10	9,98	5,59	0,1194	0,1359	12,1
6.	20	10	9,98	5,43	0,1132	0,1359	16,7
7.	10	5	9,98	8,11	0,0651	0,0679	4,1
8.	10	5	9,98	8,07	0,0643	0,0679	5,3

Da das zur Titration gelangende Flüffigkeitsvolumen fehr groß ift, kann der Endpunkt der Reaktion nicht mehr mit genügender Schärfe erkannt werden. Die erhaltenen Refultate ftimmen deshalb auch unter fich nicht überein.

b. Mit $\frac{n}{10}$ Ammoniumchloridlöfung.

1. Die Silbernitratlöfung war gegen $\frac{n}{10}$ Natriumchloridlöfung eingeftellt. Ihr Faktor war 1,0036.

2. Der Titer der Rhodanammoniumlöfung wurde mit Silbernitratlöfung feftgeftellt. Für 25,09 ccm. Silbernitratlöfung $\frac{n}{10}$ wurden 23,7 ccm. Rhodanammoniumlöfung verbraucht, woraus fich der Faktor 1,0585 errechnet.

3. Die Ammoniumchloridlöfung wurde nach Volhard eingeftellt. Als Faktor wurde 1,0394 gefunden.

Ausführung der Titration.

10 ccm. Wismutnitratlöfung wurden mit Ammoniak neu-

tralisiert, die entstandene Trübung in der Hitze mit wenig Salpetersäure aufgelöst, und das Wismutoxychlorid wie folgt ausgefällt:

Bei Versuch 1 und 2 wurde zu der heißen Wismutnitratlösung 200 ccm. heißes Wasser zugegeben, worin 10 ccm. $\frac{n}{10}$ Ammoniumchloridlösung enthalten waren. Das Oxychlorid fiel gut aus und setzte sich schnell ab. Es wurde nach Erkalten abfiltriert, gut ausgewaschen, und im Filtrat das im Überschuß angewandte Ammoniumchlorid nach Volhard titriert.

Bei Versuch 3 wurde mit 20 ccm. $\frac{n}{10}$ Ammoniumchloridlösung in etwa 400 ccm. heißem Wasser gefällt und auf 500 ccm. aufgefüllt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde durch ein trockenes Filter gegossen und in 250 ccm. beziehungsweise 150 ccm. des Filtrates das Chlor in der üblichen Weise bestimmt.

Bei Versuch 4, 5 und 6 wurden 20, 50 und 100 ccm. eingestellte Ammoniumchloridlösung in 300 ccm. heißem Wasser zu der neutralisierten Wismutnitratlösung zugegeben und auf 1000 ccm. aufgefüllt. In je 250 ccm. des Filtrates wurde dann das im Überschuß angewandte Ammoniumchlorid wie oben bestimmt und auf Wismut umgerechnet.

1 ccm. $\frac{n}{10}$ Ammoniumchloridlösung zeigt 0,00208 g. Wismut an.

Nr.	Angew. $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Gefällt mit NH_4Cl $\frac{n}{10}$ ccm.	Aufgefüllt auf ccm.	Aliquoter Teil ccm.	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $CNS \cdot NH_4$ ccm.	Für Bi-Fällung NH_4Cl $\frac{n}{10}$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.
1.	10	10,39	—	—	10,04	2,91	3,26	0,0678	0,0679
2.	10	10,39	—	—	10,04	2,91	3,26	0,0678	0,0679
3.	10	20,79	500	250	10,04	1,75	4,21	0,0876	0,0679
				150	10,04	4,71	3,02	0,0628	0,0679
4.	10	20,79	1000	250	10,04	5,72	3,51	0,0729	0,0679
				250	10,04	5,72	3,51	0,0729	0,0679
5.	10	51,97	1000	250	20,08	8,38	5,17	0,1076	0,0679
				250	20,08	8,38	5,17	0,1076	0,0679
6.	10	103,94	1000	250	25,09	1,11	8,02	0,1668	0,0679
				250	25,09	1,11	8,02	0,1668	0,0679

Wie aus der Tabelle erſichtlich iſt, ſind nach dieſer Methode keine brauchbare Werte zu finden.

IV. FERRICHLORID-PERMANGANAT-METHODE.

1. Die angewandten Wismutnitratlöſungen enthielten in 1 ccm. 0,010532 g. und 0,006864 g. Wismut.

2. Ferrichloridlöſung: Etwa 50 g. Ferrichlorid wurden mit 65 ccm. konzentrierter Salzſäure verſetzt und auf 250 ccm. aufgefüllt.

3. Manganſulfat-Phosphorſäure: 50 g. Manganſulfat wurden in Waſſer gelöſt, etwas Schwefelſäure zugeſetzt und abfiltriert. Dann wurde eine Miſchung von 250 ccm. Phosphorſäure (d=1,3), 150 ccm. Waſſer und 100 ccm. konzentrierter Schwefelſäure hergeſtellt und dem Manganſulfat zugeſetzt.

4. Kaliumpermanganatlöſung: Etwa 3,3 g. Kaliumpermanganat wurden in 1000 ccm. ausgekochtem Waſſer gelöſt und nach einigen Tagen mit Natriumoxalat nach Sörenſen eingeſtellt.

Im Mittel enthielt 1 ccm. dieſer Löſung 0,0032956 g. Kaliumpermanganat, woraus ſich ihr Faktor zu 1,042 errechnete.

Ausführung der Titration.

In einem Erlenmeyer wurden 25 ccm. Wismutnitratlöſung zum Sieden erhitzt; nach Entfernen der Flamme wurden etwa 0,4 g. reine Magneſiumſpäne zugegeben. Den Erlenmeyer verſchloß man dann mit einem Gummiſtopfen, der mit einem Bunſenventil verſehen war, und erhitzte etwa eine halbe Stunde mit kleiner Flamme. Dann wurden ohne abzufiltrieren etwa 40 ccm. 2.n. Ammoniumſulfatlöſung zugefügt und erhitzt bis der Geruch nach Ammoniak verſchwunden war. Nach dem Erkalten, wurde das zuſammengeballte Wismutmetall auf ein gehärtetes Filter abfiltriert und mit luftfreiem Waſſer ausgewaſchen. Nun wurde das Filter und Metall in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Kölbchen gebracht und 30 ccm. ſalzſaure Ferrichloridlöſung zugeſetzt. Das Metall wurde durch gelindes Erwärmen gelöſt und die Löſung im Kohlendioxydſtrom erkalten gelaſſen. Dann wurde zur Beſeitigung der Filterfaſern durch einen Glastiegel filtriert, mit ausgekochtem Waſſer gut ausgewaſchen und das Filtrat in eine große Porzellanſchale geſpült. Dann giebt man Schwefelſäure und Manganſulfat-Phosphorſäure bis zur Entfärbung zu und titriert mit Kaliumpermanganat auf Roſafärbung.

1 ccm. $^1/_{10}$n. Kaliumpermanganatlöſung zeigt 0,0069333 g. Wismut an.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	$\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	25	38,01	0,2635	0,2633	0,07
2.	25	37,98	0,2633	0,2633	—
3.	25	24,80	0,1719	0,1716	0,17
4.	25	24,75	0,1715	0,1716	—
5.	25	24,82	0,1721	0,1716	0,3
6.	25	24,80	0,1719	0,1716	0,17

V. FORMALDEHYD-METHODE.

1. Die angewandte Wismutnitratlöfung enthielt in 1 ccm. 0,06951 g. Wismut.

2. Die Natriumthiofulfatlöfung wurde mit reinem, refublimiertem Jod eingeftellt. Als Faktor wurde 1,0402 gefunden.

3. Jodlöfung: Etwa 12,6 g. Jod wurden mit 22 g Kaliumjodid gelöft und auf 1000 ccm. aufgefüllt. Je 25 ccm. von diefer Löfung wurden mit der eingeftellten Natriumthiofulfatlöfung titriert. Es wurden bei drei Verfuchen im Mittel 23,81 ccm. verbraucht. Daraus ergiebt fich als Faktor für die Jodlöfung 0,9907.

4. Formaldehydlöfung: Um eine ungefähr 1% Löfung zu erhalten, wurden 14,5 ccm 35% Formalins mit Waffer auf 500 ccm. aufgefüllt.

Ausführung der Titration.

Zunächft wurde die Gehaltsbeftimmung der Formaldehydlöfung in foviel Kubikzentimetern des etwa 1% Formalins, wie zur Fällung der Wismutfalzlöfung angewandt wurde, vorgenommen. Es wurden 7,5 ccm. aus einer Bürette in einen 250 ccm. Kolben gegeben und bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden 50 ccm. in einen Erlenmeyer mit eingefchliffenem Glasftopfen gebracht, mit 2 ccm. 10% Natronlauge alkalifch gemacht, 20 ccm. Jodlöfung zugefügt und eine Viertelftunde ftehen gelaffen. Dann wurde mit 4 ccm. 2 n. Salzfäure angefäuert und der Überfchuß der Jodlöfung mit Natriumthiofulfat zurücktitriert. Es wurden 9,05 ccm. $\frac{n}{10}$ Natriumthiofulfatlöfung verbraucht. Alfo find zur Oxydation der angewandten 7,5 ccm. Formaldehydlöfung 53,82 ccm. $\frac{n}{10}$ Jodlöfung erforderlich.

Nun wurden 7,5 ccm. der Formaldehydlöſung in einem Erlenmeyerkölbchen zu 25 ccm. mit Natronlauge alkaliſch gemachter Wismutnitratlöſung gebracht. Dann wurde das Kölbchen mit einem Rückflußkühler verſehen, der mit einer langen, ſchmalen Waſchflaſche mit Waſſer in Verbindung ſtand, und ſolange faſt bis zum Sieden erhitzt, bis die überſtehende Flüſſigkeit klar erſchien. Nach Erkalten wurde das ausgeſchiedene Wismut mitſamt dem Überſchuß des Formaldehyds in einen 250 ccm. Meßkolben geſpült und der Kühler und die Waſchflaſche gut ausgewaſchen. Es wurde dann zur Marke aufgefüllt, abfiltriert und je 50 ccm. des Filtrates eben angeſäuert, mit 20 ccm. Jodlöſung verſetzt und mit 2 ccm. 10% Natronlauge alkaliſch gemacht. Nachdem das Reaktionsgemiſch eine Viertelſtunde geſtanden hatte, wurde mit 4 ccm. 2 n. Salzſäure angeſäuert und mit Natriumthioſulfatlöſung titriert.

Wie bei der Gehaltsbeſtimmung gefunden worden iſt, ſind zur Oxydation von 7,5 ccm. Formalin 53,82 ccm. $\frac{n}{10}$ Jodlöſung erforderlich. Subtrahiert man hiervon die bei der Wismutfällung titrierte Jodmenge, ſo reſultiert diejenige Menge Jod, welche der Menge Formaldehydlöſung entſpricht, die zum Ausfällen des Wismuts verbraucht wurden. Hieraus läßt ſich das Wismut wie folgt errechnen:

Da die Oxydation des Formaldehyds mit Jod nach der Gleichung:

$$3\,HCHO + 6\,J + 3\,H_2O = 3H \cdot COOH + 6\,HJ$$

verläuft, zeigt 1 ccm. $\frac{n}{10}$ Jodlöſung 0,0015 g. Formaldehyd an.

Die Umſetzung zwiſchen Formaldehyd und Wismutsalzlöſungen verläuft nach der Gleichung:

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H \cdot CHO + 3H_2O + 9NaOH =$$
$$2Bi + 6NaNO_3 + 3H \cdot COONa + 9H_2O.$$

Es entſprechen alſo 90 g. Formaldehyd 416 g. Wismut. Demnach zeigt 1 ccm. $\frac{n}{10}$ Jodlöſung $\frac{416 \cdot 0{,}0015}{90} = 0{,}006933$ g. Bi an.

7,5 ccm. Formaldehydlöſung verbrauchen 53.82 ccm. $^1/_{10}$ n. Jodlöſung.

1 ccm. Jodlöſung $\frac{n}{10}$ zeigt 0,006933 g. Wismut an.

Nr.	Angew. $Bi(NO_3)_3$ ccm.	HCHO-Lsg. ccm.	Aliquoter Teil ccm.	$\frac{n}{10}$ Jod-Lsg. ccm.	$\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	25	7,5	50	19,81	14,04	0,1731	0,1735	0,2
2.	25	7,5	50	19,81	14,02	0,1728	0,1735	0,4
3.	25	7,5	50	19,81	14,04	0,1731	0,1735	0,2
4.	25	7,5	50	19,81	14,05	0,1735	0,1735	–
5.	25	7,5	50	19,81	14,02	0,1728	0,1735	0,4
6.	25	7,5	50	19,81	14,03	0,1727	0,1735	0,4
7.	25	7,5	50	19,81	14,05	0,1735	0,1735	–

VI. WISMUTSULFID-METHODE.

Fällung als Sulfid und Reduktion im Wafferſtoffſtrom.

25 ccm. Wismutnitratlöſung wurden auf etwa 200 ccm. verdünnt, dann Schwefelwafferſtoff eingeleitet bis ſich der Niederſchlag zuſammengeballt hatte, und die überſtehende Flüſſigkeit klar erſchien. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Waſſer ausgewaſchen und bei 110° getrocknet. Dann wurde der Niederſchlag vom Filter getrennt, letzteres zunächſt allein veraſcht, dann das Sulfid zugefügt und durch einen lebhaften Wafferſtoffſtrom bei gleichzeitigem Erwärmen reduziert.

1 ccm. Wismutnitratlöſung enthielt 0,06868 g. Wismut.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Bi Gefunden g.	Bi Berechnet g.	Fehler %
1.	25	0,1702	0,1717	0,9
2.	25	0,1706	0,1717	0,6
3.	25	0,1721	0,1717	0,3
4.	25	0,1646	0,1717	4,1
5.	25	0,1702	0,1717	0,9
6	25	0,1692	0,1717	1,5
7.	25	0,1708	0,1717	0,5
8.	25	0,1711	0,1717	0,4

Beſtimmung der Temperatur, bei der ſich das Wismutſulfid in metaliſches Wismut umſetzt.

In ein tariertes Porzellanſchiffchen wurden 0,21 g. Wismutſulfid (Merck) eingewogen und in ein kleines Verbrennungsrohr gebracht, das mit einem Waſſerſtoffentwicklungsapparat verbunden war; das Ganze wurde mit einem Asbeſtkiſtchen umgeben, durch deſſen Deckel ein Thermometer eingeführt war und bei gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Waſſerſtoffſtromes erhitzt. Bis 200° blieb die Subſtanz vollſtändig unverändert. Nachdem etwa $^1/_2$ Stunde auf 250° erhitzt war, trat Farbenumſchlag von braunſchwarz in grauſchwarz ein; gleichzeitig hatte ſich ein geringer, ganz ſchwach gelblicher Beſchlag im Inneren der Röhre gebildet. Das Gewicht hatte um 0.0053 g. abgenommen. Bei 300° begann die Reduktion; es wurde $1^1/_2$ Stunde auf 300° bis 310° erhitzt und nach Erkalten wieder gewogen. Die Reduktion war faſt vollſtändig beendet; es wurde dann noch bis zur Gewichtskonſtanz 300° – 350° erhitzt.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Bi_2S_3 eingewogen g.	0,2100	0,1120	0,2000
Entſpricht Bi g.	0,1706	0,0909	0,1625
Gewogen Bi g.	0,1544	0,0806	0,1457

Beſtimmung des als Metall eingewogenen Wismuts nach der Phosphat- und Sulfidmethode.

Reines Wismutmetall von Kahlbaum wurde im Achatmörſer ganz fein pulveriſiert und getrocknet. Dann wurden vier Proben eingewogen, in Salpeterſäure gelöſt und verdünnt. In je zwei Proben wurde dann das Wismut nach der Phosphat- und Sulfidmethode in der bereits beſchriebenen Weiſe beſtimmt.

Nr.	Einwage Bi g.	Fällungsform	Gewogen $BiPO_4$ g.	Gefunden Bi g.	Fehler %
1.	0,2030	$BiPO_4$	0,2931	0,2015	0,7
2.	0,2020	$BiPO_4$	0,2944	0,2021	0,05
3.	0,2043	Bi_2S_3	–	0,1964	3,9
4.	0,3192	Bi_2S_3	–	0,3149	1,3

Herſtellung einer $\frac{n}{10}$ Wismutnitratlöſung durch Einwage der erforderlichen Menge Metall.

Von dem wie oben vorbereiteten Metall wurden 3,4666 g. in Salpeterſäure gelöſt und auf 500 ccm. aufgefüllt. Von dieſer Löſung wurde in je 25 ccm. das Wismut nach beiden Methoden wie oben beſtimmt.

1 ccm. Löſung enthielt 0,0069332 g. Wismut.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Fällungsform	Gewogen $BiPO_4$ g.	Gefunden Bi g.	Berechnet Bi g.	Fehler %
1.	25	$BiPO_4$	0,2523	0,1732	0,1733	—
2.	25	$BiPO_4$	0.2519	0,1729	0,1733	0,2
3.	25	Bi_2S_3	–	0,1704	0,1733	1,7
4.	25	Bi_2S_3	–	0,1661	0,1733	4,2
5.	25	Bi_2S_3	–	0,1684	0,1733	2,8
6.	25	Bi_2S_3	–	0,1714	0,1733	1,1
7.	25	Bi_2S_3	–	0,1708	0,1733	1,5

Bei Verſuch 6 und 7 wurde die Wismutnitratlöſung vor der Fällung mit Ammoniak neutraliſiert und direkt in die trübe Löſung Schwefelwaſſerſtoff eingeleitet.

Darſtellung von reinem Wismutoxynitrat.

Es wurden etwa 10 g. feinpulveriſiertes Wismutmetall in einem geringen Überſchuß von Salpeterſäure gelöſt und unter ſtetem Umrühren in etwa 400 ccm. deſtilliertes Waſſer von 50° einfließen laſſen. Nachdem ſich das gebildete Wismutoxynitrat abgeſetzt hatte, wurde abfiltriert und mehrmals gut durch Dekantieren und Auswaſchen von der Mutterlauge gereinigt. Das ſo erhaltene Produkt wurde nochmals in gerade ausreichender Menge Salpeterſäure gelöſt, wie oben gefällt und nach Auswaſchen auf dem Waſſerbad getrocknet.

Herſtellung einer Wismutnitratlöſung aus Wismutoxynitrat und Beſtimmung ihres Wismutgehaltes nach der Phosphat- und Sulfidmethode.

Etwa 6,9 g. des wie oben dargeſtellten Wismutoxynitrats wurden in etwa 15 ccm. konzentrierter Salpeterſäure gelöſt,

auf 1000 ccm. aufgefüllt, und ihr Gehalt an Wismut in je 25 ccm. nach der Phosphat- und Sulfidmethode in der üblichen Weise bestimmt.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Fällungsform	Gewogen $BiPO_4$ g.	Gefunden Bi g.	Fehler %
1.	25	$BiPO_4$	0,2513	0,1725	—
2.	25	$BiPO_4$	0,2515	0,1726	—
3.	25	Bi_2S_3	—	0,1700	1,4
4.	25	Bi_2S_3	—	0,1706	1,1
5.	25	Bi_2S_3	—	0,1704	1,2

Reduktion des Wismutsulfids im Filtrierrohr.

In ein Filtrierröhrchen aus schwerschmelzbarem Glas wurde etwas Glaswolle gebracht, darüber Asbest geschichtet und festgesaugt. Nun wurde im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch das so vorbereitete Röhrchen wurde das gefällte Wismutsulfid abfiltriert, im Luftbad bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff getrocknet und dann bei mäßiger Temperatur reduziert.

Nr.	Angewandt $Bi(NO_3)_3$ ccm.	Gefunden Bi g.	Berechnet Bi g.	Fehler %
1.	25	0,1718	0,1724	0,3
2.	25	0,1718	0,1724	0,6
3.	25	0,1721	0,1724	0,2
4.	25	0,1724	0,1724	—

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemiſchen Inſtitut der hieſigen Univerſität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Strecker ausgeführt. Ihm und Herrn Geh.-Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers ſpreche ich für die ſtetige Unterſtützung ſowie für das entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank aus.

LEBENSLAUF.

Als Sohn des verſtorbenen Maſchinenſteigers Johann Herrmann und ſeiner Ehefrau Maria geb. Leven wurde ich am 9. Dezember 1896 zu Dudweiler-Saar geboren. Ich bin katholiſcher Konfeſſion und preußiſcher Staatsangehöriger. Nach vierjährigem Beſuch der Elementarſchule kam ich Oſtern 1907 auf die Oberrealſchule in Saarbrücken, welche ich bis Auguſt 1914 beſuchte. Bei der Mobilmachung verließ ich dieſe Anſtalt als Oberſekundaner und trat als Kriegsfreiwilliger in das Inf. Reg. Nr. 70 in Saarbrücken ein. Nach Beendigung des Krieges wurde ich als Leutnant d. Res. entlaſſen. Daraufhin trat ich in die Soldatenklaſſe der Oberreal ſchule in Saarbrücken ein und beſtand im Juni 1919 die Reifeprüfung.

Im Herbſt-Zwiſchen Semeſter 1919 wurde ich bei der philoſophiſchen Fakkultät der Friedrich-Wilhelmsuniverſität in Bonn immatrikuliert. Daſelbſt ſtudierte ich Chemie bis einſchließlich W. S. 1922/1923. Weihnachten 1921 beſtand ich in Bonn das anorganiſche Verbandsexamen. Ab S. S. 1923 ſtudierte ich an der hieſigen Philipps-Univerſität und beſtand das organiſche Verbandsexamen Ende S. S. 1923. Anſchließend daran übernahm ich bei Herrn Prof. Dr. W. Strecker die vorliegende Doktorarbeit.

Während meiner Studienzeit nahm ich an den Übungen und Vorleſungen folgender Herren Dozenten teil,

in Bonn: Anſchütz, Benrath, Rimbach, Kippenberger, Brauns, Meerwein, Pfeiffer, Dilthey, Konen.

In Marburg: v. Auwers, Strecker, Schaefer, Weigel.